1215.

ZUR CONSTITUTION
TAUTOMERER VERBINDUNGEN
MIT DER GRUPPE CONH.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 22. FEBRUAR 1901

VON

MENOTTI ABEATICI

AUS TRIEST.

ACAD. LAND. BIBL.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

1901.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549807_0221

MEINEN

LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. *A. Hantzsch* im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt. Mit Freuden erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. A. Hantzsch

für die mir bei Ausführung vorliegender Arbeit gewährte Unterstützung, sowie für das mir stets in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen aufrichtig zu danken.

Die Tautomerie der Gruppe CONH, die entweder im Sinne der Formel .NH:CO. oder der Formel .N:COH. reagirt, ist längst bekannt. Sie tritt schon bei der einfachen Verbindung CNOH, der Cyansäure auf, wiederholt sich bei der trimolekularen Cyansäure $(CNOH)_3$, ist bei Einfügung der Gruppe NH.CO in ein Ringsystem als Laktamform CO—NH und Laktimform C(OH)=N vorhanden und spielt schliesslich auch bei der bisher noch offenen Frage nach der Constitution der Säureamide als „echter Amide" R.CO.NH_2 oder als „Isoamide" oder Imidohydrine R.C(OH):NH eine Rolle.

Im folgenden wird diese Frage für einige hierher gehörige ringförmige Verbindungen mit ziemlicher Sicherheit gelöst werden und zwar im Wesentlichen auf Grund von Principien, die von Prof. *Hantzsch* in seiner Abhandlung „zur Constitutionsbestimmung von Körpern mit labilen Atomgruppen" entwickelt worden sind.

Versuche zur Isolirung der beiden isomeren Formen waren stets erfolglos; es wurde z. B. auch

aus den Salzen stets sofort die ursprüngliche Wasserstoffverbindung regeneriert. Sodann wurde versucht, die Constitution von Körpern mit der Gruppe CONH durch den Nachweis der sogen. langsamen Neutralisationsphänomene zu bestimmen. Wenn die Verbindungen mit der Gruppe NH.CO als Pseudosäuren ähnlich den echten Nitrokörpern mit der Gruppe $CH_2.NO_2$ indifferent sind, die echten Säuren aber der Formel N : COH (analog den Isonitrokörpern CHNO.OH) und die Salze ebenso der Formel N:COMe (analog den Isonitrosalzen CH.NOOMe) entsprechen, so wäre es (analog der Umwandlung von echten Nitrokörpern in Isonitrosalze und umgekehrt) möglich, dass auch die Umwandlung von NH.CO in N:CONa durch Natron und umgekehrt von N:CONa in NH.CO durch Säure, entsprechend der intramolekularen Umlagerung eine messbare Zeit erforderte, so dass z. B. aus dem System (NH.CO + NaOH) sich der Endzustand (N:CONa + H_2O) erst langsam herstellte, wie auch umgekehrt im System (N:CONa + HCl) = CN:COH + NaCl, sich der Endzustand NH.CO + NaCl erst langsam, nämlich durch langsame Umwandlung von N:COH in NH.CO herstellen könnte. Doch haben die hierauf bezüglichen Leitfähigkeitsversuche niemals eine Andeutung solcher langsam verlaufender Vorgänge ergeben, die sich durch ein langsames Erreichen des stationären Endwertes des Leitvermögens bemerkbar machen sollten.

Ebensowenig waren „abnorme Neutralisationsphänomene“ zu beobachten, wie sie bei einigen Pseudosäuren, z. B. bei echtem Phenylnitromethan

$C_6H_5.CH_2.NO_2$ durch Natron eintreten, wo in Folge der neutralen Reaktion der Pseudosäure und der neutralen Reaction des gebildeten Isonitrosalzes das Natron gewissermassen durch eine ebenfalls neutrale Substanz neutralisiert wird; was natürlich nur dadurch zu erklären ist, dass diese neutrale Substanz sich als Pseudosäure bei der Salzbildung intramolekular in eine wirkliche Säure umlagert, die in den neutral reagierenden Salzen vorhanden ist.

Allein die Körper mit der Gruppe CO.NH sind entweder als solche schon von saurer Reaction, oder wenn sie neutral sind, liefern sie Alkalisalze von alkalischer Reaction. Die Abnormität: Existenz einer neutralen Wasserstoffverbindung und eines ebenfalls neutralen Natriumsalzes ist bei keiner der zahlreichen hierher gehörigen Verbindungen beobachtet worden, so dass diese Methoden zum Nachweis von Pseudosäuren bei Körpern mit der Gruppe CONH versagen.

Dagegen hat die sogenannte Ammoniak-Reaction vielfach ein günstiges Resultat ergeben.

Wie von *Hantzsch* gezeigt worden ist [1]), erzeugen alle und zwar auch äusserst schwache Säuren mit einer kaum mehr bestimmbaren Affinitätsconstante durch trockenes Ammoniak direkt oder in wasserfreien nicht ionisierend wirkenden Lösungsmitteln Ammoniumsalze; also nicht nur Blausäure u. s. w., sondern auch Phenole und sogar manche Oxime. Ebenso verhalten sich die viel stärker sauren Isonitrokörper z. B. Phenylisonitromethan.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 587.

Die Salzbildung erfolgt natürlich bei allen echten, ohne Umlagerung salzbildenden Säuren direct durch Addition von Ammoniak an die Hydroxylgruppe der echten Säure $X-OH + NH_3 = X-ONH_4$ also z. B.

$C_6H_5.CH:NO.OH + NH_3 = C_6H_5.CH:NO.ONH_4$

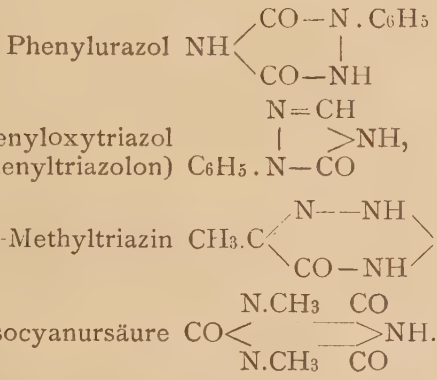
Wenn nun umgekehrt echte Nitrokörper wie Phenylnitromethan hierbei intakt bleiben, so liegt dies nicht an der Unbeständigkeit des Ammoniumsalzes, da dieses indirekt sehr wohl zu erhalten ist, sondern daran, dass unter diesen Bedingungen, in indifferenten Lösungsmitteln die Hydroxylionen fehlen, welche die „Pseudosäure" (z. B. das echte Phenylnitromethan $C_6H_5.CH_2.NO_2$) zu der echten Säure (z. B. zum Isophenylnitromethan $C_6H_5CH.NO.OH$) isomerisieren. Man kann also schliessen:

Wenn eine Wasserstoffverbindung mit Ammoniak nicht direct additiv ein Salz bildet, wohl aber indirect, d. i. unter Mitwirkung von Wasser, so ist diese Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure.

Man hat danach also experimentell einfach zu prüfen 1. ob die betr. tautomere Substanz überhaupt ein Ammoniumsalz bildet, 2. ob das nach 1. gebildete Ammoniumsalz in indifferenten Lösungsmitteln wie Benzol oder Chloroform unlöslich ist, 3. ob die betr. Substanz in denselben indifferenten Lösungsmitteln, mit trockenem Ammoniak nicht oder wenigstens nicht momentan einen Niederschlag des Ammoniumsalzes bildet.

Treffen diese drei Voraussetzungen ein, so ist die betr. ursprüngliche Wasserstoffverbindung eine Pseudosäure.

Danach haben sich die folgenden Verbindungen mit der Gruppe CNOH als Pseudosäuren mit der Struktur NH—CO erwiesen, die sich also bei der Salzbildung in Salze .N:COMe der (im freien Zustand nicht erhältlichen) echten Säuren .N:COH isomerisieren.



Die Zugehörigkeit der letzteren Substanz zur Reihe der Isocyanursäureäther wurde durch ihre Spaltung in Ammoniak und Methylamin erwiesen.

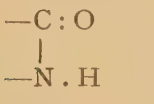
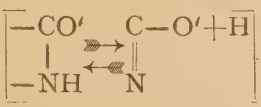
Diese Verbindungen sind in wässerigen Lösungen Säuren von sehr verschiedener Stärke; Phenylurazol ist etwa so stark wie Essigsäure, Phenyloxytriazol ist rund 100 mal, Dimethylisocyanursäureester sogar rund 500 mal schwächer; sie bilden aber sämmtlich feste analysierbare Ammonsalze, die z. B. aus der Lösung der Säuren in wasserhaltigem Äther durch Ammoniak sofort niederfallen. Trotzdem entstehen diese Ammonsalze in Benzol oder Chloroformlösung nicht, oder äusserst langsam, obgleich die einmal gebildeten Ammonsalze nicht nur in Äther, sondern auch in diesen letzteren Flüssigkeiten unlöslich sind.

Hiernach kann man übrigens die obige Ammoniakreaction auf Pseudosäuren für derartige Fälle folgendermassen vereinfachen:

Wenn eine Wasserstoffverbindung in (wasserhaltigem) Äther, nicht aber in Benzol- oder Chloroformlösung durch trockenes Ammoniak als Ammonsalz gefällt wird, so ist dieselbe eine Pseudosäure. Hierbei verursacht also die ätherische Lösung teils durch das in ihr vorhandene Wasser, teils wohl auch deshalb, weil Äther selbst als Verbindung vom Wassertypus noch etwas ionisierend wirkt, die Umlagerung der Pseudosäure zu dem Ammonium salze der echten Säure, was bei Lösungen in den nicht dissociirend wirkenden Kohlenwasserstoffen nicht oder viel langsamer der Fall ist.

Die obigen Wasserstoffverbindungen sind also Laktame, ihre Alkalisalze Laktimsalze, also wieder mit Bindung des positiven Metalls am Sauerstoff. Der dem meist sehr geringen Dissociationsgrade in wässeriger Lösung entsprechende dissociierte Teil ist natürlich sicher in Form der Jonen der echten Säure, also als $H^{\cdot} + OCN'$ vorhanden; über die Constitution des undissociierten Teils in wässeriger Lösung lässt sich zwar nichts bestimmtes sagen, doch wird derselbe wegen der Analogie mit der Violursäure [1]) wahrscheinlich auch hier als ursprüngliche Pseudosäure vorhanden sein. Danach dürften folgende Beziehungen bestehen:

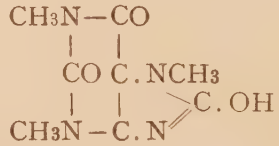
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32; 594.

Wasserstoff-Verbindungen		Metall-Verbindungen
fest; in undiss. Lösgs.-Mitteln	in wässer. Lösung	
		
Pseudosäure; Laktam	undissoc. dissociirter Teil.	Echtes Säuresalz; Laktimsalz

Auch hier werden die Laktamformen der freien Pseudosäuren CO.NH und die Laktimformen COMe : N der Salze vielleicht durch ein hydratisches Zwischenglied $C(OH)_2—NH$ verbunden werden, das namentlich in der wässrigen Lösung vorhanden sein dürfte; jedoch konnten bei den von mir untersuchten Körpern keine solchen „abnormen Hydrate“ in fester Form nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zu den obigen unzweifelhaften Pseudosäuren wird die Trimethylharnsäure (Hydroxycaffein) in indifferenten Lösungsmitteln(Chloroform) sofort quantitativ als Ammonsalz gefällt. Nun ist allerdings, wie von Prof. *Hantzsch* hervorgehoben wurde, die directe Bildung eines Ammonsalzes bei Wasserausschluss für sich allein nicht ein sicheres Kennzeichen echter Säuren. Denn da Ammoniak gleich dem Wasser schon an sich eine gewisse dissociierend wirkende Kraft besitzt, könnte es auch auf gewisse Pseudosäuren ionisierend wirken und sie damit in die Ammoniaksalze der echten Säuren verwandeln. Dies ist z. B. sicher der Fall bei Pseudosäuren mit sehr starker Ionisationstendenz, die in wässeriger Lösung sehr starke Säuren sind, also z. B. beim Nitroform. Da aber Trimethylharn-

säure mit einer sehr kleinen Isonisationstendenz, entsprechend ihrer sehr kleinen Affinitätskonstante (K = 0,00008) unter denselben Bedingungen ein Ammonsalz bildet, unter denen das verwandte, aber 18 mal so starke Phenylurazol als Pseudosäure nicht angegriffen wird, so kann dieser scheinbare Widerspruch im Verhalten der beiden Substanzen wohl nur dadurch erklärt werden, dass zwar das Phenylurazol, nicht aber die Trimethylharnsäure eine Pseudosäure mit der Gruppe CO.NH ist, dass also letztere (wenigstens teilweise) auch in indifferenten Lösungsmitteln bereits die saure Gruppe COH:N enthält, also wirklich Hydroxycaffein ist:



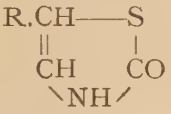
Die meisten anderen Ureide, so namentlich die Harnsäure selbst, aber auch Urazol, Urazin, Methyluracil, Parabansäure und Alloxan gestatten wegen ihrer Unlöslichkeit in allen indifferenten Lösungsmitteln nicht, das Verhalten gegen Ammoniak zu untersuchen und damit die Frage zu entscheiden, ob sie Pseudosäuren sind.

Doch wird das Urazol schon deshalb eine Pseudosäure der Formel sein, weil der analoge Formeltypus ja für das Phenylurazol nachgewiesen ist.

Die meisten übrigen, in indifferenten Flüssigkeiten leichter löslichen Verbindungen mit der

Gruppe CO.NH geben zwar ebenfalls keine Ammoniakreaction in indifferenten Lösungsmitteln, aber auch andererseits überhaupt keine isolierbaren Ammoniaksalze; sie werden also z. B. nicht nur aus Benzollösung, sondern auch aus wasserhaltiger ätherischer Lösung durch Ammoniak nicht gefällt[1]). Es sind dies solche Körper, die neutral reagieren, also in wässeriger Lösung gar nicht merklich als Säuren dissociiert sind.

Hierher gehören ausser den sogen. α-Oxythiazolen oder vielmehr Ketothiazolinen



die bereits in dieser Hinsicht untersucht sind, auch die analogen sogen. α-Oxypyridine oder Pyridone, wie Carbostyril und Oxyisocarbostyril, aber auch die Säureimide wie Phtalimid und Succinimid, sowie das Isatin, endlich alle Säureanilide, namentlich auch Formanilid und Dichlorformanilid. Dass dieselben Laktame sind, ist danach zwar wahrscheinlich, aber doch nicht so sicher wie bei den obenerwähnten Verbindungen erwiesen. Denn es könnte sich immerhin, wenigstens partiell, ein Ammonsalz bilden, aber doch in den gewählten Flüssigkeiten löslich sein, was in der That auch bei manchen Phenolen und Oximen der Fall ist.

Die Alkalisalze dieser Verbindungen werden aber wohl sicher das Metall am Sauerstoff gebunden haben, also der Laktimformel COK : N entsprechen,

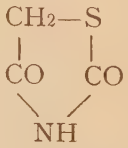
[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 32; 587.

z. B. Phtalimid Phtalimidkalium

so dass man diese gegen Ammoniak fast reactionslosen, nicht dissociierenden Verbindungen wohl als Laktame (Pseudosäuren) mit sehr geringer Umlagerungstendenz in die saure salzbildende Laktimform anzusehen hat.

Hiermit stimmt auch die Unbeständigkeit der Alkalisalze gegen Wasser, bezw. der Umstand, dass Verbindungen, wie Carbostyril, Phenyloxythiazol u. a. sich erst in viel überschüssigem Natron auflösen.

Ganz unentschieden bleibt die Constitution des Saccharins und der Senfölessigsäure, da beide in allen Lösungsmitteln sofort als Ammonsalze gefällt werden und da, wie oben entwickelt, die Umkehrung des Satzes nicht zulässig ist: dass die Bildung von Ammonsalzen in indifferenten Lösungsmitteln ein Kennzeichen echter Säuren sei; hierzu kommt, dass Saccharin in wässeriger Lösung, nach Messung des Hrn. Dr. *Buchner,* eine recht starke Säure ($K = 0{,}39$) ist und dass die Senfölessigsäure zwar sehr schwach ist ($K = 0{,}000024$), aber doch gemäss der Formel



ausser der Gruppe CO.NH noch die ebenfalls tautomere Gruppe $CO.CH_2$ enthält.

Die Verbindungen mit der Gruppe CONH sind in wässeriger Lösung stets schwache, meist sogar sehr schwache Säuren. In der Litteratur findet man manche derselben, z. B. Urazin, Urazol u. a. als starke Säuren bezeichnet; diese wohl auf Indicatorreactionen basierte Angabe ist jedoch nicht richtig, da Urazol die sehr kleine Affinitätsconstante $K = 0{,}00019$ und Urazin die fast gleich grosse Constante $K = 0{,}00020$ besitzt, also beide sehr schwache Säuren darstellen. Dasselbe gilt für die isomeren Verbindungen. Dioxymethyl-Kyanidin ($K = 0{,}000007$) und Dioxymethyltriazin ($K = 0{,}000012$). Ersteres ist also rund 300 mal, letzteres 150 mal schwächer als Essigsäure.

Nur Phenylurazol kommt an Stärke der Essigsäure nahe. Alle übrigen Verbindungen (auch einschliesslich der Cyanursäure) sind schwächere Säuren.

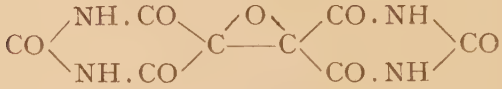
Eine systematische Untersuchung der echten Ureide scheiterte teils, wie bei Harnsäure, an ihrer minimalen Löslichkeit, teils wie bei Parabansäure, an ihrer bereits von *Trübsbach* nachgewiesenen Aufspaltung in Urosäuren bezw. in Harnstoff und Oxalsäure. Methyluracil ist bekanntlich äusserst schwach, doch bildet es anscheinend als solches Salze; wenigstens spricht nichts für die schon von *Behrend*[1]) discutirte Möglichkeit, dass diese Salze sich auch von der offenen Uramidocrotonsäure ableiten könnten.

Viel stärker als alle echten Ureide, ist dagegen die Purpursäure, die trotz ihrer Unbeständigkeit wenigstens annähernd in wässeriger Lösung gemessen werden konnte, und etwa der Monochloressigsäure

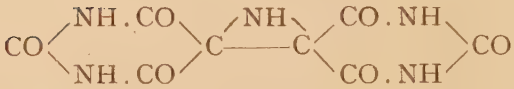
[1]) Ann. d. Chem. 229, 13.

nahe kommt. Da die Säure ebenfalls rot ist und sich also in jeder Weise von dem angeblich structurell nächst verwandten, kaum sauren und farblosen Alloxantin unterscheidet, so folgt hieraus mit Sicherheit wenigstens so viel, dass die Beziehungen zwischen beiden nicht durch die bisher üblichen Formeln:

Alloxantin

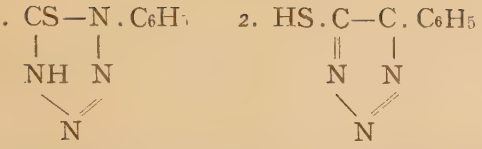


Purpursäure



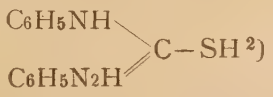
dargestellt werden können; die Purpursäure kann sich nicht von Alloxantin durch einfache Substitution von O durch NH ableiten, sondern besitzt sicher eine ganz andere, wenn auch noch völlig unbekannte Constitution.

Auch über die Tautomerie gewisser Thioverbindungen der Formel CS.NH bezw. CSH : N wurden einige Versuche angestellt. Im Gegensatz zum Thiophenol, das als Verbindung mit der Gruppe SH unter allen Umständen sofort als Ammonsalz gefällt wird, ist das Thiopyridin reactionslos, dürfte also gemäss *Marckwald*'s Ansicht das echte Thiopyridon mit der Gruppe CS –NH sein; womit übereinstimmt, dass es alkalisch reagiert, also stärker basisch ist als Pyridin. Auch die von Hrn. Prof. *Freund* mir zur Verfügung gestellten zwei isomeren Verbindungen, denen die Structurformeln



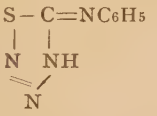
zugeschrieben wurden [1]), verhalten sich entsprechend: die auch in wässriger Lösung neutrale Verbindung mit der Gruppe CS.NH giebt keine Ammoniakreaction, das in wässeriger Lösung saure Isomere mit der Gruppe CSH:N wird auch aus Benzollösung als Ammonsalz gefällt.

Auffallend war es aber, dass andere Verbindungen, welche ebenfalls die Gruppe CSH:N enthalten sollen, gegen Ammoniak indifferent sind, nämlich die nach *Marckwald* stereoisomeren Diphenylthiosemicarbazide, denen ein und dieselbe Strukturformel zugeschrieben wurde:



sowie die kürzlich von *Hugershoff* entdeckten isomeren acylirten Thioharnstoffe [3]), denen die Formeln

[1]) Nach einer gefälligen Privatmitteilung von Prof. Freund kommt für das erste Isomere auch die von ihm früher bereits discutierte Formel



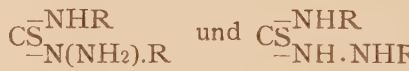
in Betracht, wonach die Isomerie wirkliche Structurisomerie und keine Desmotropie wäre. Eine solche Deutung ist in der That viel wahrscheinlicher, da die beiden Isomeren durchaus nicht in so nahen genetischen Beziehungen zu einander stehen, wie z. B. Ketone und Enole.

[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 1081.

[3]) Ber. d deutsch. chem. Ges. 32, 3649

beigelegt werden. Danach würden also auch Verbindungen mit der Gruppe CSH gegen Ammoniak wirkungslos sein.

Dieser Widerspruch ist inzwischen bezüglich der Thiosemicarbazide von *M. Busch* und *H. Holzmann*[1]) durch den Nachweis beseitigt worden, dass diese Verbindungen keine Stereoisomere von der obigen Structurformel darstellen, sondern dass sie gemäss den Formeln

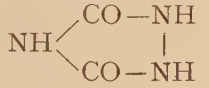


structurisomer sind, und danach gar nicht die Gruppe C(SH):N besitzen; dieser Widerspruch dürfte aber auch wohl Veranlassung sein, die obigen Constitutionsformeln der labilen isomeren Thioharnstoffe nochmals auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

[1]) Berl. Ber. 34, 320.

Experimenteller Teil.

Urazol (Hydrazodicarbonimid)



Urazol wurde nach *Pellizari* aus Harnstoff und Hydrazinsulfat in schönen Krystallen mit allen vom Autor angeführten Eigenschaften erhalten.

Wegen seiner deutlich sauren Reaction auf Lackmus als starke Säure bezeichnet, ist es jedoch 10 mal schwächer als Essigsäure, also eine recht schwache Säure.

Leitfähigkeit von Urazol bei 25°

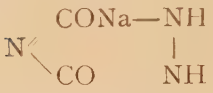
$\mu \infty = 360$

v	32	64	128	256	512
μ	3,1	4,2	5,8	8,0	11,2
100 m	0,861	1,166	1,611	2,222	3,111
K	0,00022	0,00021	0,00020	0,00019	0,00019

Mittel K = 0,00020.

Dem entsprechend ist es auch mit Natronlauge nicht mehr scharf titrierbar. So wurde eine $^1/_{10}$ normale wässerige, mit Phenolphtalin versetzte Urazollösung schon nach Zusatz von 8,9 ccm $^1/_{10}$ Normalnatronlauge gerötet; wurde auf Lackmus getüpfelt, so trat die Bläuung schon nach Zusatz von 7,5 ccm Natron ein.

Urazolnatrium



entsteht als weisser Niederschlag, wenn man eine möglichst wenig Wasser enthaltende Lösung von 1 Mol. Urazol mit einer Lösung von 1 Mol. Natrium in Alkohol versetzt; das Salz ist in Wasser mit stark alkalischer Reaction löslich.

Leitfähigkeit von Urazolnatrium bei 25°

v	32	64	128	256	512	1024
μ	76,5	79,4	80,6	81,1	81,6	81,6

Δ 1024—32 = 5,1

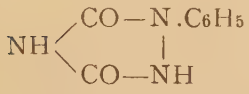
Dass das Natriumsalz erheblich hydrolisiert sein muss, ergiebt sich aus obigen Titrationsversuchen und aus seiner stark alkalischen Reaction.

Um so auffallender ist es, dass die Leitfähigkeit nicht, wie bei den meisten anderen stark hydrolysierten Salzen, mit der Verdünnung zunimmt, sondern von v = 256 an fast constant bleibt; ebenso, dass die Differenz μ 1024—32, die bei nicht hydrolysierten Natriumsalzen bekanntlich etwa 10 Einheiten, bei erheblich hydrolysierten Salzen in der Regel noch mehr beträgt, hier nur halb so gross ist. (Δ 1024 —32 = 5,1).

Urazol ist nicht nur in Aether, sondern auch in Chloroform und Benzol so gut wie unlöslich, weshalb die Ammoniakreaction nicht angestellt werden konnte.

Seine Auffassung als Pseudosäure ist basiert auf die Verhältnisse beim

Phenylurazol



Dasselbe wurde nach *Pinner*'s Angabe aus salzs. Phenylhydrazin und Harnstoff dargestellt und durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure, schliesslich durch wiederholtes Umkrystalisieren aus heissem Wasser in farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 262° erhalten. Es ist zwar von stark saurer Reaction, aber doch noch etwas schwächer als Essigsäure; wegen seiner Schwerlöslichkeit konnte es erst von v 512 ab gemessen werden.

Leitfähigkeit von Phenylurazol bei 25°

$\mu\ \infty\ = 353$

v	512	1024
μ	29,7	40,1
100 m	8,413	11,359
K	0,0015	0,0014

Mittel K = 0,00145.

Es bildet zwei Natriumsalze; das Monosalz ist von neutraler, das Dinatriumsalz von stark alkalischer Reaction.

Leitfähigkeit von (1 Mol. Phenylurazol + 1 Mol. NaOH) bei 25°

μ	32	64	128	256	512	1024
μ	62,6	65,6	67,7	69,0	70,3	70,6

$\Delta\ 1024-32 = 9{,}0$

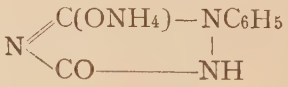
Das Mononatriumsalz besitzt, wie man sieht, den Leitfähigkeitszuwachs von $v_{32-1024} = 9{,}0$, also fast normale Leitfähigkeit. Auch die neutrale

Reaction gegen Lackmus zeigt, dass das Salz nicht merklich hydrolysiert sein kann.

Phenylurazol ist in allen Lösungsmitteln sehr wenig löslich, in Benzol sogar unlöslich. Trotzdem zeigt es sehr deutlich den für Pseudosäuren charakteristischen Unterschied zwischen seiner ätherischen und seiner Chloroformlösung beim Einleiten von trockenem Ammoniak. Die ätherische Lösung giebt hierbei zuerst eine Trübung, dann aber einen deutlichen Niederschlag; die Chloroformlösung wird nur minimal trübe, ohne ein festes Salz abzusetzen.

Um sicher zu gehen, dass nicht etwa die grosse bezw. verschiedene Verdünnung diesen Unterschied bedingt, wurde zunächst die Löslicheit in Chloroform bestimmt, indem überschüssiges Phenylurazol erst anhaltend in Chloroform gekocht, dann auf 25^0 abgekühlt, filtriert, gewogen, abgedampft und der Rückstand wieder gewogen wurde. Danach ist ein Teil Phenylurazol rund in 10200 Teilen Chloroform löslich. Während nun Ammoniakgas in einer Chloroformlösung von dieser Concentration nur eine minimale, nicht wägbare Trübung erzeugt, wird es aus einer ätherischen Lösung von derselben Concentration rasch und quantitativ gefällt als

Phenylurazolammonium.



Der rasch abfiltrierte, getrocknete und gewogene Niederschlag entwickelte als Ammonsalz mit Kali-

lauge sofort Ammoniak und verlor im Vacuum über Schwefelsäure langsam an Gewicht; bis zur Gewichtskonstanz stehen gelassen, ergaben zwei Analysen folgende Werte:

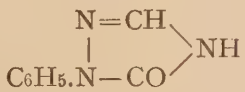
I. 0,1325 g Substanz verloren im Vaccum über Schwefelsäure 0,0125 g NH_3 an Gewicht.

II. 0,0786 g Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0,0066 g NH_3 an Gewicht.

Für $C_8H_{10}N_4O_2$	Berechnet:	Gefunden:
NH_3	8,7 %	I. 9,4 % II. 8,4 %

Der Rückstand war alsdann frei von Ammoniak und erwies sich als regeneriertes Phenylurazol.

Phenyltriazolon oder Phenylketotriazolin (sogen. 1. Phenyl-oxytriazol)



wurde mir von Herrn Dr. H. *Rupe* freundlichst zur Verfügung gestellt; es bildet farblose Blättchen vom Smp. 180° und ist relativ leicht löslich in Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser; es reagiert schwach sauer auf Lackmus.

Leitfähigkeit von Phenyltriazolon bei 25°

$\mu \infty = 353$

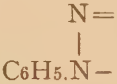
v	256	512	1024
μ	2,2	2,9	4,3
100 m	0,623	0,821	1,218
K	0,000016	0,000014	0,000015

Mittel K = 0,000015.

Phenyloxytriazol ist rund 100mal schwächer als Essigsäure, also eine überaus schwache Säure. Die Ammoniakreaction giebt hier ein sehr entscheidendes Resultat, namentlich bei 0°. Die Lösung in wasserhaltigem Aether giebt sofort, die in absolutem Aether langsam die Fällung des Ammonsalzes; die Chloroform- und Benzollösung bleibt auch bei längerem Einleiten von Ammoniak klar, trotzdem das Ammonsalz in Benzol nicht löslich ist.

Der aus ätherischer Lösung gefällte Niederschlag giebt alle Reactionen eines echten Ammonsalzes, ist auch in Chloroform nicht löslich; er verliert jedoch sein Ammoniak so rasch, dass er nicht gewichtsconstant erhalten, bezw. nicht analysiert werden konnte. Aus demselben Grunde entsteht das Salz auch nur bei tiefen Temperaturen, denn Ammoniak erzeugt in der ätherischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur keine Fällung.

Phenyloxytriazol-Natrium



Phenyltriazolon löst sich, wie schon *Rupe* fand, nicht nur in Natron, sondern auch in überschüssiger Sodalösung leicht auf; durch überschüssige Natronlauge wird das Natriumsalz, besonders beim Abkühlen leicht gefällt. Es reagiert stark alkalisch und ist merklich hydrolysiert.

Leitfähigkeit von (1 Mol. Phenyloxytriazol + 1 Mol. NaOH) bei 25°.

μ	32	1024	$\Delta_{1024-32} = 13{,}2$
v	65,7	78,9	

Die quantitative Bestimmung der Hydrolyse durch Verseifung mit Methylacetat, die Hr. *Barth* so freundlich war auszuführen, ergab mit Nitrophenol als Indicator bei $v = 35{,}5$:

t	$C_2 - X$	$C_1 - X$	Constante
0	2841	12689	
475	2366	12214	
1160	1681	11529	[9892]
1440	1473	11349	[6625]
2730	1241	11089	103
2815	1174	11022	111
7455	726	10574	98
			Mittel = 104

Hieraus berechnet man $K = 24.10^{-7}$
Anfangskonzentration d. Hydroxylionen $A = 26.10^{-5}$
Hydrolyse in % bei $v_{35,5}$ $= 0.92\%$

Entsprechend der sehr grossen Schwäche des Phenyloxytriazols lässt sich auch das Natriumsalz durch Tüpfeln auf Lackmus mit Salzsäure wie freies Natron auf den neutralen Punkt titrieren.

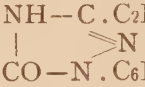
Zur Neutralisation von 0,2802 g Natriumsalz sind

Berechnet: 15,2 ccm $^1/_{10}$ norm. HCl
Gefunden: 15,1 „ „ „

Versuche, ob dieses Salz in zwei isomeren Formen auftritt, wurden deshalb angestellt, weil im hiesigen Laboratorium eine solche Isomere bei den Natriumcyanuraten entdeckt worden ist, die ja auch die Gruppe CONa:N enthalten. Doch wurde auch unter den (hier nicht wiedergegebenen) Bedingungen unter denen sich die primär gebildeten Cyanurate

in die secundären Salze umwandelten, hier stets nur ein und dasselbe ursprüngliche Natriumsalz erhalten. Auch wurde, selbst bei grösster Vorsicht, aus der alkalischen Lösung durch Säuren stets das ursprüngliche Triazolon, also nicht etwa die labile Form des echten Phenyloxytriazols gefällt.

Phenylaethyltriazolon
(sogen. Phenylaethyloxytriazol)



das ich ebenfalls Herrn Dr. *Rupe* verdanke, ist dem nicht äthylierten Triazolon sehr ähnlich, jedoch äusserst schwach sauer, so dass die Leitfähigkeit sich nur annähernd bestimmen liess.

Leitfähigkeit von Phenyläthyltriazolon bei 25°

$\mu \infty = 351$

v	μ	100 m	K.
256	1,4	0,398	0,0000035

Das Natriumsalz ist dementsprechend noch stärker hydrolysiert.

Leitfähigkeit von (1 Mol. Phenyläthyltriazolon + 1 Mol. NaOH) bei 25°

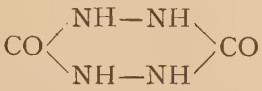
v	32	1024	$\Delta_{1024-32} = 18{,}9.$
μ	63,0	81,9	

Aus dem Natriumsalz fällt durch Ansäuern auch hier stets das ursprüngliche Produkt wieder aus.

Das Ammonsalz konnte in der bekannten Weise auch nicht aus der ätherischen Lösung gefällt werden; wohl deshalb, weil es schon bei tiefer Temperatur wieder seine Componenten zurückbilden

würde, was das Phenyloxytriazol-Ammonium ja bei mittlerer Temperatur ebenfalls thut.

Urazin (Bishydrazicarbonyl)



wurde nach *Purgotti* [1]) aus Hydrazodicarbonamid und Hydrazinsulfat dargestellt und durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser in schönen monosymmetrischen Prismen vom Smp. 270° erhalten; reagiert zwar deutlich sauer, ist aber fast ebenso schwach wie Urazol, also etwa 10 mal schwächer wie Essigsäure.

Leitfähigkeit von Urazin bei 25°

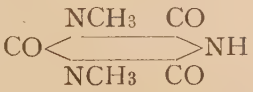
$\mu\infty = 358$

v	32	64	128	256	512	1024
μ	3,2	4,2	5,6	8,0	11,1	15,2
100 m	0,893	1 173	1,564	2,234	3,10	4,245
K	0,00024	0,00022	0,00021	0,00020	0,00019	0,00018

Mittel K = 0,00020.

Seine Unlöslichkeit in Aether, Benzol und Chloroform verhinderte, sein Verhalten gegen Ammoniak zu untersuchen.

Dimethylisocyanursäureester



ist von mir zuerst nach A. W. *Hofmann* durch trockene Destillation von Methylacetylharnstoff und wiederholtes Umkrystallisieren aus Wasser vom

[1]) Chem. Centr.-Bl. 1897 II. 264.

Schmelzpunkt 222° erhalten werden, obgleich stets nur in sehr schlechten Ausbeuten.

Ich habe diesen Ester aber auch aus Disilbercyanurat und Jodmethyl gewonnen, und deshalb vorher die bisher noch wenig charakterisirten Silbersalze der Cyanursäure untersucht.

Die Zusammensetzung derselben ist, wie die der Natriumsalze nach Hrn. *F. Hofmann*, sehr abhängig von der Temperatur, bei der sie gefällt werden.

Disilbercyanurate.

Aus der Lösung von 1 Mol. Cyanursäure in 2. Mol. Natronlauge entsteht durch Zusatz von 2 Mol. Silbernitrat bei gewöhnlicher Temperatur wasserhaltiger Disilbercyanurat: $C_3N_3O_3HAg_2 + H_2O$.

Das Silber wurde in allen Fällen maassanalytisch mit Rhodanammonium bestimmt.

I. 0,5557 g Substanz: 0,3283 g Ag
II. 0,5082 g Substanz: 0,3024 g Ag
Für $C_3N_3O_3HAg_2 + H_2O$ Ber. Ag 59,8 %
Gef. Ag I. 59,0 % II. 59,5 %.

Dieses amorphe Salz bleibt beim Erhitzen auf 100° unverändert; erst bei 150° wird es wasserfrei und färbt sich dabei etwas grau; bei höherer Temperatur zersetzt es sich.

0,5459 g Substanz verloren bei 150° 0,0257 g an Gewicht.

Für 1 Mol. H_2O: Ber. 4,9 % Gef. 4.7 %

Durch Fällung bei Siedehitze entsteht wasserfreies Disilbercyanurat $C_3N_3O_3HAg_2$

I. 0,5442 g Substanz: 0,3423 g Ag
II. 0,6098 g Substanz: 0,3790 g Ag

Für $C_3N_3O_3HAg_2$ Ber. Ag 62,9 %
Gef. Ag I. 62,9 % II. 62,2 %

Dieses Salz bleibt bis 165° rein weiss, verhält sich also etwas abweichend vom wasserhaltigen Silbersalz.

Wird das bei gewöhnlicher Temperatur gefällte Salz in einer Platinschale einige Stunden lang mit Wasser gekocht, so wird es ebenfalls wasserfrei, denn 0,5970 g Substanz ergaben alsdann 0,3758 g Ag
Für $C_3N_3O_3HAg_2$ Ber. Ag. 62,9 % Gef. Ag. 62,9 %

Trisilbercyanurat

wird erhalten, wenn man 3 Mol. Silbernitrat zu einer Lösung von 1 Mol. Cyanursäure in 3 Mol. Natronlauge hinzufügt.

Hierbei entstand durch Fällung bei gewöhnlicher Temperatur ebenso wie bei Siedehitze ein und dasselbe wasserhaltige amorphe Salz von der Formel $C_3N_3O_3Ag_3 + 2H_2O$.

Analyse des bei gewöhnlicher Temperatur gefällten Salzes:

0,6938 g Substanz : 0,4644 g Ag.

Für $C_3N_3O_3Ag_3 + 2\,H_2O$ Ber. Ag. 66,6 % Gef. Ag. 66,9 %

Analyse des bei 100° gefällten Salzes:

0,7093 g Substanz : 0,4719 g Ag.

Für $C_3N_3O_3Ag_3 + 2\,H_2O$ Ber. Ag. 66,6 % Gef. Ag. 66,5 %

Diese Salze verlieren beim Erhitzen bis auf 160° kein Wasser, obgleich sie hierbei durch oberflächliche Zersetzung schwarz werden; wohl aber werden sie beim längeren Behandeln mit kochendem

Wasser in ein Salz mit nur 1 Mol. Wasser verwandelt, denn ein solches Salz ergab:

aus 0,6010 g Substanz : 0,4158 g Ag

Für $C_3N_3O_3Ag_3 + H_2O$ Ber. Ag 69,2% Gef. Ag. 69,1%.

Dimethylisocyanursäure-Aether entsteht aus dem gut getrockneten Disilbersalze, wenn man dasselbe mit 4—5 Mol. Jodmethyl in absolut ätherischer Verdünnung während etwa 18 Stunden auf 150° bis 160° erhizt; nach dem Erkalten haben sich schöne Krystalle in ziemlicher Menge an den Rohrwandungen abgesetzt. Das Reactionsprodukt wird nach Verdunsten des Aethers und des überschüssigen Jodmethyls mit siedendem Methylalkohol extrahiert, wobei reines Silberjodid zurückbleibt. Der ausgezogene Ester wird noch zweimal aus Methylalkohol und dann solange aus Wasser umkrystallisiert, bis er ebenfalls bei 222° schmilzt. Er ist in allen Punkten mit dem Ester aus Methylacetylharnstoff identisch.

Die Ausbeute an rohem Ester betrug 25%, doch geht durch die Reinigung ziemlich viel verloren.

Auch *Limpricht* und *Habich* [1]) hatten den Ester bereits auf ähnliche Weise gewonnen. Sie erhitzten das aus heissen Lösungen von Cyanursäure und Silberacetat bei Gegenwart von freier Essigsäure gefällte Silbersalz mit Jodmethyl, erhielten aber nur in minimaler Menge Dimethylisocyanursäureester, sondern vorwiegend Trimethylisocyanurat. Auch war noch nicht bewiesen, dass die Dimethylcyanur-

[1]) Liebig's Ann. 109, 102.

säure wirklich der Isoreihe zugehört, also kein normaler Ester ist: ich habe deshalb den Ester durch Erhitzen mit concentrierter Schwefelsäure bis auf 290° gespalten, dann alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert, die übergegangenen Basen in die Platindoppelsalze verwandelt und hierbei ausser den Octaedern des Platinsalmiaks in dem leichter löslichen Anteil deutlich die charakteristischen hexagonalen Täfelchen des Methylamin-Platindoppelsalzes in grosser Menge nachgewiesen.

Hiernach liegt also wirklich der Isoester $(CONCH_3)_2CONH$ vor.

Dimethylisocyanursäureäther ist ziemlich leicht in Wasser, namentlich in heissem, sowie in Chloroform, wenig in Aether und Benzol löslich.

Die wässerige Lösung reagiert deutlich sauer, doch ist die Stärke des sauren Esters äusserst gering.

Leitfähigkeit von Dimethylisocyanursäurester bei 25°.

$\mu\infty = 354.$

v	32	64	128	256
μ	0,36	0,49	0,68	0,96
100 m	0,101	0,138	0,194	0,271
K	0,0000030	0,0000029	0,0000028	0,0000028

Mittel K = 0,0000029.

Entsprechend der sehr kleinen Affinitätsconstante reagieren die Alkalisalze stark alkalisch; ihre Hydrolyse ist sehr beträchtlich, da eine gewogene Menge des Esters (0,0982 g) in wässeriger Lösung bei der Titration mit Lackmus statt der erforderlichen 6,2 ccm $^1/_{10}$ norm. NaOH schon auf Zusatz von 1,6 ccm der Lauge neutral wurde.

Die quantitative Bestimmung der Hydrolyse mit Nitrophenol als Indicator durch Herrn *Barth* ergab:

Hydrolyse des dimethylisocyanursauren Natriums

$V = 32$ $t = 25^0$

Zeit	$C_2 - X$	$C_1 - X$	Constante
0	3125	11307	—
1082	2684	10856	
1219	2238	10420	
1618	1847	10029	[0,1927]
2587	1598	9780	0,0771
4502	1206	9388	0,0819
4656	1183	9370	0,0857
6556	983	9165	0,0822
			Mittel = 0,0817

Folglich ist $K = 226{,}10^{-8}$

$A = 266{,}10^{-6}$

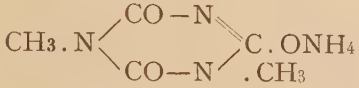
Grad der Hydrolyse = 0,85 %.

Dass Dimethylisocyanursäure eine Pseudosäure ist, also nicht die Gruppe C(OH) = N, sondern die Gruppe CO — NH enthält, entsprechend der Formel:

$$CH_3.N\begin{<}CO-NH\\CO-N.CH_3\end{>}CO$$

ergiebt die Ammoniakreaktion unzweideutig. Die ziemlich konzentrierte Chloroformlösung giebt ebenso wie die Benzollösung beim Einleiten von trockenem Ammoniak sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, wie auch bei 0° anfangs gar keinen Niederschlag, während gleich konzentrierte, ja auch noch ver-

dünntere Aetherlösungen bei 0° momentan und vollständig gefällt werden. Dieser Niederschlag ist das Ammonsalz



das wegen seiner Unbeständigkeit bei niederer Temperatur filtriert, rasch auf den Thonteller getrocknet und dann sofort analysiert wurde; es war in Wasser mit alkalischer Reaction löslich und entwickelte mit Natronlauge in der Kälte Ammoniak; es war also ein echtes Ammonsalz. Im Exsiccator bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, hinterliess es reine ammoniakfreie Dimethylisocyanursäure.

I. 0,1686 g Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0,0288 g an Gewicht.

II. 0,2090 g Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0,0338 g an Gewicht.

Für $C_5H_{10}N_4O_3H_2O$	Berechnet:	Gefunden:
$NH_3 + H_2O$	18,2 %	I. 17,0 % II. 16,1 %

Die Differenz von 1—2 % ist darauf zurückzuzuführen, dass das Salz schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch Wasser und Ammoniak verliert, also nicht gewichtsconstant zu erhalten ist, so dass das analysierte Produkt schon eine kleine Menge regenerirter Dimethylisocyanursäure enthalten musste.

Dass der Gewichtsverlust zur einen Hälfte durch Wasser, zur anderen durch Ammoniak bedingt ist, ergab die directe Ammoniakbestimmung.

0,1228 g Substanz wurden mit Wasser gekocht, wodurch das Ammoniak völlig ausgetrieben wurde.

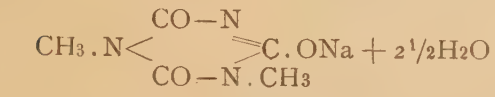
Durch Zurücktitrieren der vorgelegten Salzsäure ergab sich 0,0107 g NH_3.

Für $C_5H_{10}N_4O_3.H_2O$	Berechnet:	Gefunden:
1 Mol. NH_3	8,8 %	8,6 %.

Wegen der grossen Unbeständigkeit des Ammonsalzes wird die Dimethylisocyansäure auch nur bei 0° aus ätherischer Lösung total als Ammoniumsalz gefällt; je höher die Temperatur steigt, um so unvollständiger wird die Fällung; auch verschwindet das bei 0° erzeugte Salz, wenn es längere Zeit unter der ätherischen Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen bleibt, dadurch, dass es unter Ammoniakabgabe wieder als ursprüngliche Dimethylisocyanursäure gelöst wird. Endlich ist zu bemerken, dass auch aus der Chloroform- und Benzollösung die Dimethylisocyanursäure bei anhaltendem Einleiten des Ammoniaks zwar sehr langsam, schliesslich aber vollständig als Ammonsalz gefällt wird; es wird also die Pseudosäure durch Ammoniak auch bei Abwesenheit merklicher Mengen Wassers, aber sehr langsam isomerisiert.

Mit Rücksicht auf die bei den Cyanuraten entdeckte Isomerie wurde auch versucht, die Dimethylcyanurate in zwei Isomeren zu erhalten, jedoch ohne Erfolg. Während sich z. B. das gewöhnliche Dinatriumcyanurat beim Erhitzen in ein schwerer lösliches Dinatriumsalz verwandelt, bleibt das Natriumsalz der dimethylierten Säure hierbei unverändert.

Dimethylcyanursaures Natrium



Wenn man die Lösung der Säure in 1 Mol. Natron bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 100° bis zur beginnenden Krystallisation eindampft und dann das auf den Thonteller abgepresste lufttrockene Salz über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz bringt, verliert sowohl das bei gewöhnlicher Temperatur (I) als auch aus kochender Lösung (II) erhaltene Präparat die 2 1/2 Mol. entsprechende Wassermenge.

I. 0,1498 g Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0,0298 g an Gewicht.

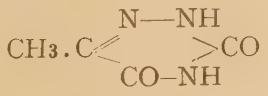
II. 0,1328 g Substanz verloren im Vacuum über Schwefelsäure 0,0276 g an Gewicht.

Für $C_5H_6N_3O_3Na + 2\frac{1}{2}H_2O$ Berechnet: Gefunden:
Gewichtsverlust = $2\frac{1}{2}H_2O$ 20,0 % I. 19,8 % II. 20,7 %

Auch die Leitfähigkeit beider Salze war nicht wesentlich verschieden, so dass sie also identisch und nicht isomer sind.

Beide Salze gaben auch in gleich concentrierter etwa 3,5 %iger Lösung dieselben Fällungen; so mit Silbernitrat einen amorphen und mit Barium- und Calciumchlorid einen aus mikrokrystallinischen Nadeln bestehenden Niederschlag.

Sogen. Dioxymethyltriazin



Diese Verbindung wurde nach Thiele's Vorschrift erhalten: Acetaldehyd-semicarbazon wurde durch Blausäure in das Nitril verwandelt, letzteres in das Amid und dieses in Dihydrodioxymethyltriazin übergeführt, aus dem endlich durch Oxydation die gesuchte Verbindung hervorging. Doch gelang es mir kaum, die Verbindung frei von Salzsäure zu erhalten. Die folgenden Versuche sind mit einem Praeparate angestellt, das mir Herr Prof. *Thiele* freundlichst übersandte. Durch die Leitfähigkeit konnte ich constatieren, dass Methyldioxytriazin eine sehr schwache Säure ist.

Leitfähigkeit von Dioxymethyltriazin bei 25°.

$\mu\infty = 356$

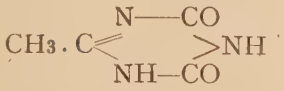
v	64	128	256
μ	1,07	1,36	1,81
100 m	0,300	0,382	0,508
K	0,000015	0,000011	0,000009

Mittel K = 0,000012

Da die Constante mit der Verdünnung merklich abnimmt, ist das Präparat vielleicht nicht absolut rein gewesen.

Dioxymethyltriazin löst sich schwer in Aether, Chloroform und Benzol; es verhält sich in diesen Lösungen gegen Ammoniak fast genau wie die verwandte Dimethylisocyanursäure. Die Chloroform- und Benzollösungen geben auch beim längeren Einleiten von trockenem Ammoniak keinen Niederschlag, während aus der Aetherlösung sofort das Ammonsalz gefällt wird. Danach ist die Verbindung eine Pseudosäure von obiger Constitution.

Sogen. Dioxymethylkyanidin



Diese Isomere des Thiele'schen Dioxymethyltriazins wurde nach *Ostrogovich* durch Erhitzen aus Acetylurethan und Harnstoff erhalten; hiebei ist es zweckmässig, das aus Acetylchlorid und Urethan gewonnene Acetylurethan von der grossen Menge des gleichzeitig entstandenen Salmiaks durch Behandeln mit Aether zu trennen.

Diese Verbindung steht der Cyanursäure noch näher und wird auch durch Salpetersäure zu Cyanursäure oxydiert. Sie reagiert schwach sauer und ist eine äusserst schwache Säure.

Leitfähigkeit von Dioxymethylkyanidin bei 25^0.

$\mu\infty = 356$

v	32	64	128
μ	0,62	0,69	1,09
100 m	0,174	0,193	0,306
K	0,000009	0,000006	0,000007

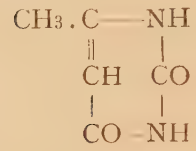
Mittel K = 0,000007.

Dem entsprechend brauchte eine wässerige Lösung von 0,1140 g statt der berechneten 8,9 ccm $^1/_{10}$ norm. NaOH nur 1,0 ccm zur Neutralisation.

Versuche, isomere Salze, wie bei der Cyanursäure, darzustellen, waren auch hier erfolglos.

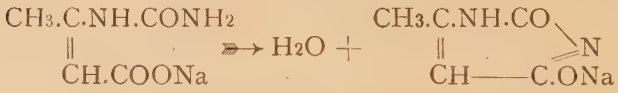
Die Ammoniakreaction war wegen Materialmangels nicht ausführbar, so dass nur deshalb, weil das isomere Dioxymethyltriazin eine Pseudosäure ist, dem Dioxymethylkyanidin ebenfalls die Laktamformel beigelegt worden ist.

Methyluracil



entsteht bekanntlich nach *Behrend*[1]) aus Uramidocrotonsäureäther durch Verseifung mit Alkali.

Da das Natriumsalz, wie ich auch für das aus wässeriger Lösung mit Alkohol ausgefällte exsiccatortrockene Product bestätigen konnte, 1 Mol. Wasser enthält (Berechnet für 1 Mol. Wasser 10,8%, Gewichtsverlust bei 120°: 10,6%), so könnte, wie *Behrend* bereits anführte, dieses wasserhaltige Salz möglicherweise Uramidocrotonsaures Natrium sein, das erst beim Entwässern in Methyluracil-Natrium verwandelt werden würde.



Jedoch spricht das Gesammtverhalten des Natriumsalzes nicht für diese Auffassung. Erstens ist es äusserst stark hydrolysiert; zur Neutralisation von 0,0984 g Methyluracil in wässeriger Lösung wurden statt 5,9 ccm nur 1,4 ccm 1/10 norm. NaOH verbraucht; was viel mehr auf ein Salz des neutral reagierenden Methyluracils[2]), als auf ein Salz der

[1]) Liebig's Ann. d. Chem. 229, 5.

[2]) Trübsbach (Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 722) bestimmte die Affinitäts-Constante, doch ist dieser sehr kleine Wert sicher noch zu gross, da die Messung nicht mit dem von Walker (Journ. Chemt Soc. 77, 5 1900) dargestellten, besonders reinem Wasser ausgeführ-

wohl sicher stärker sauren Uramidocrotonsäure hinweist.

Ferner hätten sich wohl langsame Neutralisationsphänomene erwarten lassen, wenn das Salz Uramidocrotonsaures Natrium und die freie Wasserstoffverbindung, das Methyluracil, ihr inneres Anhydrid wäre. Denn die Anhydrisierung der aus dem Salze frei gemachten Uramidocrotonsäure zu Methyluracil würde doch wohl eine messbare Zeit erfordern; ausserdem würde sich wohl vorübergehend eine saure Reaction im System (1 Mol. Natriumsalz + 1 Mol. HCl) zu erkennen geben. Allein das Natriumsalz liess sich mit der berechneten Menge Salzsäure genau wie freie Natronlauge auf den neutralen Punkt titrieren.

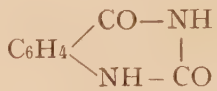
Auch verhielten sich die Salze aus wasserfreiem Methyluracil und freiem Uramidocrotonsäureäther ganz gleich; fügt man zu beiden dieselbe Menge Natriumäthylat, so fällt dasselbe Natriumsalz heraus, das sich in gleicher Weise mit der berechneten Menge Salzsäure titrieren liess und auch mit anderen Salzlösungen die gleichen Fällungen ergab; nämlich mit Ba, Ca, Ag, Hg_2 Salzen einen weissen, mit Kupfersulfat einen blauen, mit Nickelsulfat einen grünen, mit Cobaltnitrat einen blauen Niederschlag.

Die meisten dieser Salze werden durch viel Wasser in Methyluracil und zurückbleibendes Metallhydrat zersetzt.

---

wurde und ohnedem die Affinitätsconstanten für sehr schwache Säuren stets zu hoch gefunden werden.

O-Benzoylenharnstoff

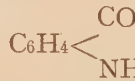


Aus o-Amidobenzoësäure und Harnstoff nach *Gries*[1]) erhalten; verhält sich dem Methyluracil sehr ähnlich, reagiert ebenfalls neutral, besitzt eine minimale Leitfähigkeit bei $v_{1024}: \mu = 0{,}85$ und gibt ein äusserst stark hydrolysiertes Natriumsalz, denn es wurde gefunden:

Leitfähigkeit von (1 Mol. Benzoylenharnstoff + 1 Mol. NaOH) bei 25^0.

v	32	1024	$\Delta_{1024-32} = 28{,}5$
μ	76,5	105,0	

Wegen der Unlöslichkeit des Benzoylenharnstoffs in Aether, Chloroform, Benzol u. a. konnte sein Verhalten gegen Ammoniak in diesen Lösungsmitteln nicht geprüft werden.

Isatosäure  deren Structurformel *H. Erdmann* festgestellt (Ber. 32, 2159) hat, könnte ebenfalls als Pseudosäure bei der Salzbildung functionieren. Jedoch war die Substanz, von der ich eine sehr schöne Probe Herrn *H. Erdmann* verdanke, in Chloroform und Benzol nur minimal löslich und gab in indifferenten Lösungsmitteln kein von ihr ableitbares Ammonsalz.

Säureimide, wie Succinimid und Phtalimid, sowie Isatin, und die sogen. Oxythiazole oder richtiger

[1]) Ber. d. deutschen Chem. Ges. 2, 416.

Ketothiazoline, wie Methyl- und Phenyloxythiazol, endlich auch Phenylurethan, Formanilid und 2,4 Dichlorformanilid besitzen sämmtliche neutrale Reaction und keine messbare Affinitätsconstante.

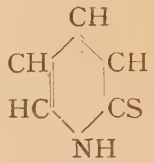
Sie werden weder aus Aether- noch aus Chloroform- oder Benzollösung durch Ammoniak gefällt — sie sind also sämmtlich Verbindungen mit der Gruppe CO—NH — was namentlich für die sogen. Oxythiazole und das Isatin hervorzuheben ist; doch ist bei diesen Verbindungen die Tendenz, als Pseudosäuren zu fungieren und Salze der Gruppe CONa:N zu bilden, nicht ganz verschwunden, da dieselben bekanntlich mehr oder minder leicht Salze erzeugen, die freilich durch Wasser meist wieder gespalten werden.

Bezüglich des Phtalimids ist hinzuzufügen, dass käufliche Präparate häufig sauer reagieren und dann durch Ammonik partiell gefällt werden, und zwar als Ammonsalze der Phtalaminsäure oder Phtalsäure. Erst das Filtrat dieser Fällung ist dann das reine, mit Ammonik nicht mehr reagierende Phtalimid. Die Ammoniakreaction gestaltet sich also hier zu einer bequemen Prüfung bezw. Reinigung des Phtalimids.

Von sogen. Oxypyridinen (richtiger Pyridonen) waren mir verschiedene aus Mekonsäure erhaltene Körper durch Herrn Prof. *Ost* zur Verfügung gestellt worden; nämlich Dioxychlorpyridin, Trioxypyridin, Tetraoxypyridin und Dioxypicolin. Dieselben waren jedoch sämmtlich in indifferenten Lösungsmitteln gar nicht, oder so minimal löslich, dass die Ammoniakreaction nicht angewandt werden

konnte. Carbostyril, das sogar schwach alkalisch reagiert, und Oxysocasbortyril, das ich Herrn Prof. *Gabriel* verdanke, gaben in keinem Lösungsmittel Ammonsalze. Ebenso verhält sich im Gegensatze zum Thiophenol, das mir von *Marckwald* übersandte

Thiopyridon (α-Pyridylmerkaptan)



Dass diese gelbe Substanz als solches wirkliches Thiopyridon ist, die farblosen Alkalisalze aber Mercaptanderivate sind, ist bereits von *Marckwald* wahrscheinlich gemacht worden. Hiermit stimmt sowohl ihre Indifferenz gegen Ammoniak, als auch ihr elektro-chemisches Verhalten.

Als Base ist Thiopyridon entschieden stärker Pyridin: denn erstens reagiert es deutlich alkalisch, zweitens besitzt es eine etwas grössere Leitfähigkeit als das äusserst schwach leitende Pyridin.

Leitfähigkeit von Thiopyridon bei 25°

$\mu_\infty = 358.$

v	32	64	128
μ	0,47	0,52	0,69

Drittens ist salzsaures Thiopyridon weniger hydrolysiert als salzsaures Pyridin.

Leitfähigkeit von (1 Mol. Thiopyridon + 1 Mol. HCl) bei 25°

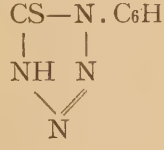
v	32	64	128	256	512	1024
μ	358,0	368,7	373,1	376,9	384,0	381,1

$\Lambda_{1024-32} = 23,1.$

Wie man sieht, ist die Hydrolyse des salzsauren Thiopyridons, entsprechend dem Δ Werte von 23 Einheiten, geringer als die des salzsauren Anilins (Δ = 44). Sie muss aber auch noch geringer sein, als die des salzsauren Pyridins, da nach der von *Walker* aufgestellten Skala[1]) sehr schwacher Basen Pyridin noch schwächer ist als Anilin.

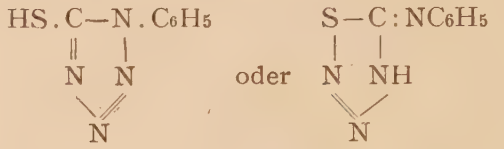
Die Base ist also sicher stärker als Pyridin. Dies ist aber nur erklärlich, wenn sich das salzsaure Salz von der Imidbase „Thiopyridon" ableitet, da ein Pyridylmerkaptan, das vom Pyridin durch Einführung des negativen SH: Restes derivirt, doch wohl schwächer positiv sein sollte als Pyridin.

Wie im allgemeinen Theil schon bemerkt ist, geben die übrigen Verbindungen mit der Gruppe CS.NH, aber auch solche, die angeblich die Gruppe C(SN): N besitzen, ebenfalls nicht die Ammoniakreaction. Denn die isomeren Diphenylthiosemicarbazide, die Thioharnstoffe, und ihre Acetylderivate wie Acetylphenylthiocarbamid und Acetyldiphenylthiocarbamid, aber auch ihre Isomeren, die nach *Hugershoff* die Gruppe C(SN): N enthalten sollen, — lauter Verbindungen, die neutral reagieren und Nichtelektrolyte sind, werden aus Chloroformlösung durch Ammoniak nicht gefällt. Hieran schliesst sich auch das mir von Hrn. Prof. *Freund* zur Verfügung gestellte Phenylsulfotetrazolin



[1]) J. Walker: Zeitschr. f. Phys. Chemie IV. 335.

während sein Isomeres, das einer der beiden Formeln



entspricht, also sicher die Gruppe C(SH):N enthält, unter gleichen Bedingungen sofort in das Ammonsalz verwandelt wird.

Saccharin und sogen. Dioxythiazol (Senfölessigsäure) werden ebenfalls aus allen Lösungsmitteln momentan als Ammonsalze gefällt.

Harnsäure in analoger Weise zu untersuchen, scheiterte an ihrer bekannten Unlöslichkeit; die Ammoniakreaction ist gar nicht, die Leitfähigkeitsbestimmung sehr schwer ausführbar. Ich beschränkte mich deshalb auf die Messung der Natriumsalze.

Mononatriumurat, auf bekannte Weise aus der Lösung der Säure in überschüssiger Natronlauge durch Kohlensäure gefällt, wurde aus heissem Wasser umkrystallisiert; es hält bei 100° noch ½ Mol. Wasser zurück. Wegen seiner geringen Löslichkeit konnte es erst von $v = 256$ an gemessen werden.

Leitfähigkeit von Mononatriumurat bei 25°

v	256	512	1024
μ	53,2	53,7	53,9

Auffallend erscheint auch hier, dass die Werte mit steigender Verdünnung nicht wachsen.

Das Dinatriumurat wurde als Lösung von 1 Mol. Harnsäure in 2 Mol. reinster Natronlauge gemessen, die ebenfalls erst in starker Verdünnung hergestellt werden konnte.

Leitfähigkeit von Dinatriumurat bei 25°

v	256	512	1024
μ	201,1	211,1	218,5

Das Salz ist also sehr stark hydrolysiert.

Messungen an Natrium- und Kaliumsalzen der Harnsäure bei grösseren Verdünnungen sind von den Herren *His* jun. und *T. Paul*[1]) ausgeführt worden.

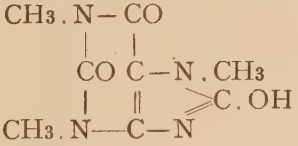
Dieselben bestimmten auch die Leitfähigkeit einer bei 18° gesättigten wässerigen Harnsäurelösung von der Verdünnung 6640 und berechneten daraus K = 0,000151.

Harnsäure ist demnach etwa 12 mal schwächer als Essigsäure.

Phenylharnsäure,

die mir von *E. Fischer* freundlichst übersandt wurde, ist fast ebenso unlöslich in Aether, Chloroform und Benzol wie Harnsäure selbst und daher auch zur Reaction mit Ammoniak nicht geeignet.

1,3,7-Trimethylharnsäure oder Oxycaffein.



Das mir von Prof. *Tafel* zur Verfügung gestellte Präparat wurde zur Leitfähigkeitsbestimmung in Platingefässen aus heissem Wasser umkrystallisiert;

[1]) Physikalisch-chemische Untersuchungen über das Verhalten der Harnsäure und ihrer Salze in Lösungen. Zeitschr. f. Physiol. Chem. Bd. XXXI. Heft 1, 2.

seine erhebliche Löslichkeit gestattete schon eine Lösung von $v = 32$ herzustellen.

Leitfähigkeit von Trimethylharnsäure bei 25°

$\mu \infty = 351$.

v	32	64	128	256	512	1024
μ	2,2	2,7	3,5	4,8	6,6	9,1
100 m	0.626	0,769	0,997	1,367	1,880	2.592
K	0,000012	0,00009	0,00007	0,00007	0,00007	0,00007

Mittel K = 0,00008.

Trimethylharnsäure ist also etwa halb so stark wie Harnsäure, und rund 23 mal so schwach wie Essigsäure.

Das Natriumsalz $C_8H_9N_4O_3Na + 3H_2O$ reagiert schwach alkalisch. Die Lösung von 1 Mol. Trimethylharnsäure in 1 Mol. reinster Natronlauge ergab:

Leitfähigkeit des Natriumsalzes bei 25°.

v	32	64	128	256	512	1024
μ	64,8	67,2	68,8	69,8	70,4	72,6

$\Delta_{1024-32} = 7,8$

Die Säure ist in Aether und Benzol so gut wie nicht löslich; merklich löslich aber in Choroform; nach einer Löslichkeitsbestimmung wird 1 Teil Trimethylharnsäure von rund 650 Teilen Chloroform aufgenommen.

In dieser Lösung erzeugt trockenes Ammoniak sofort einen dicken Niederschlag von allen Eigenschaften des Ammoniumsalzes; im Filtrat ist keine Trimethylharnsäure mehr vorhanden.

Sogar in einer Lösung von der Concentration 1 : 10000, die dem Löslichkeitsverhältnis des Phenylurazols in Chloroform entspricht, erzeugt trockenes Ammoniak noch einen deutlichen Niederschlag.

Purpursäure

ist bekanntlich bisher nur in Form ihrer prächtig farbigen Salze bekannt, von denen Mono- und Disalze existieren, während die freie Säure beim Versuchen sie zu isolieren in Uramil und Alloxan zerfällt.

Doch lässt sich die unveränderte Purpursäure in verdünnter wässeriger Lösung dadurch nachweisen, dass die rote Lösung des Murexids (ihres Ammonsalzes) nach Zusatz der berechneten Menge Salzsäure wenigstens bei 0^0 ihre Farbe weder an Qualität, noch an Intensität verändert, während sie beim Zerfall in die beiden obigen Spaltstücke farblos werden müsste.

Ferner lässt sich auch durch Leitfähigkeitsbestimmung nachweisen, dass in dem System (saures purpursaures Ammonium + HCl) ausser Salmiak noch eine sehr gut leitende Substanz, eben die freie Purpursäure vorhanden ist, die sich allerdings ziemlich rasch zersetzt.

Auch hier musste die Messung, schon wegen der Schwerlöslichkeit des Murexids, in sehr verdünnter Lösung vorgenommen werden. Murexid wurde aus reinem Alloxantin und Ammoniak dargestellt und aus Wasser umkrystallisiert. Je 10 ccm Murexidlösung und Salzsäure von der Verdünnung $v = 512$ wurden auf 0^0 abkühlt, mit einander vermischt und die klare rote Lösung sofort gemessen.

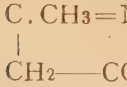
So ergab sich aus der Leitfähigkeit von (H_4NCl + Purpursäure) nach Abzug der Leitfähig-

keit des Salmiaks, die Leitfähigkeit der Purpursäure bei 0^0 und $v = 1024$ zu $\mu = 207{,}3$. Die Säure leitet also sehr gut, ist also sicher keine schwache Säure, wie die übrigen Ureide. Dass sie sich aber auch in verdünnter Lösung schon bei 0^0 zersetzt, zeigt das Sinken der Leitfähigkeit mit der Zeit; denn es wurde vom Augenblick des Mischens an gerechnet, gefunden:

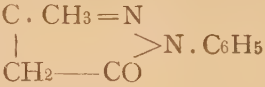
Minut.:	2	3	5	10	20	32	62	112	ca 16 Stunden
μ:	207,3	205,1	196,0	191,6	177,6	169,2	153,2	132,5	36,0

Schliesslich wurden auch noch einige Pyrazolone und Oxazolone auf ihr Verhalten zu Ammoniak untersucht.

Methylpyrazolon

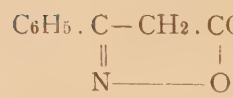


und Methylphenylpyrazolon

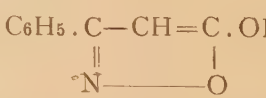


die in wässeriger Lösung sauer reagieren, werden in Chloroform- und Benzollösung durch Ammoniak nicht gefällt, was für die obigen Ketonformeln und nicht für Hydroxylformen weder mit COH:N noch noch mit COH:CH) spricht.

Phenyloxazolon.



oder



zeigt ein eigentümliches Verhalten. Schon *Hantzsch* und *Miolati* bewiesen[1]), dass diese Verbindung in

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 10; 19.

wässeriger Lösung wenigstens zum Teil als offene Phenyloximidopropionsäure $C_6H_5.C.NOH.CH_2.COOH$ enthalten ist, denn die wässerige Lösung verhält sich durchaus wie eine ziemlich starke Säure.

Die ebenfalls bereits beschriebene Ammoniakverbindung entsteht aus dem Oxazolon und trockenem Ammoniak nicht nur in ätherischer, sondern auch in Chloroform- oder Benzollösung augenblicklich als dicker Niederschlag. Wenn nun auch eine Addition von Ammoniak an die CO-Gruppe nach Art des Aldehydammoniaks hier (wie auch in anderen Fällen) möglich wäre, so ist diese Auffassung doch deshalb unwahrscheinlich, weil diese Verbindung in wässeriger Lösung sicher ein echtes Ammonsalz ist, denn es ergab das

a) Salz aus Aether-Lösung gefällt:

Leitfähigkeit bei 25^0

v	32	64	128	256	512	1024
μ	81,2	84,5	86,5	88,1	89,4	90,9

b) Salz aus Benzoylessigäther, Hydroxylamin und Ammoniak

μ	80,8	—	—	—	—	90,2

Es liegt also ein normales, nicht merklich hydrolysiertes Salz vor, wie es denn auch nentral reagiert.

Hierbei sei erwähnt, dass Aldehydammoniak ein äusserst schlechter Leiter ist, so dass also das Phenyloxazolon-Ammoniak mindestens in wässeriger Lösung nicht die Gruppe $C<^{OH}_{NH_2}$ enthalten kann.

Da nun schon die freie Wasserstoffverbindung mindestens in dissociiertem Zustand Phenyloximido-

propionsäure ist, ist die Ammoniakverbindung in wässeriger Lösung sicher Phenyloximidopropionsaures Ammonium. Deshalb wird das aus wasserfreien Lösungsmitteln entstandene primäre Additionsprodukt wohl auch bereits ein Ammonsalz sein, das sich von der Enolform des Phenyloxazolons ableitet; entsprechend der Strukturformel:

$$C_6H_5.C(=N)-CH=C(O)-ONH_4$$

Dafür spricht auch das Verhalten des Phenyloxazolons gegen Trimethylamin.

Die Chloroform- oder Benzollösung des Phenyloxazolons bleibt nämlich beim Einleiten von trockenem Trimethylamin völlig klar, was sich dadurch erklärt, dass das Oxazolon nicht direkt, sondern nur unter Umlagerung ein Trimethylaminsalz bilden kann. Dieses Salz, wohl von der Formel $C_6H_5.C(=N)-CH=C(O)-ON(CH_3)_3H$ fällt aber sofort aus ätherischer Lösung als dicker Niederschlag, weil in dieser die Umlagerung zu der Hydroxylform der echten Säure begünstigt wird.

Bemerkenswert bleibt nur, dass sich der Oxazolanring äusserst leicht öffnet und umgekehrt auch wieder ebenso leicht schliessen lässt; denn wie durch Wasser augenblicklich das Salz der echten Säure gebildet wird, so fällt unter allen Bedingungen, so z. B. schon durch Essigsäure bei 0° aus diesen Lösungen wieder das ursprüngliche Oxazolon, also weder die Säure noch ein labiles Isomere aus.

Lebenslauf.

Ich, Menotti Abeatici, bin geboren zu Triest am 3. November 1876 als Sohn des Kaufmanns Enrico Abeatici und seiner Ehefrau Leopoldina, geb. Alcaini. Ich bin katholischer Konfession.

Meine Vorbildung erhielt ich von Herbst 1887 ab auf den „Scuole Reali Superiori“ in Triest, welche ich im Sommer 1895 mit dem Zeugniss der Reife verliess.

Ich war nacheinander an den technischen Hochschulen München und Braunschweig und an der Universität Würzburg immatrikuliert.

In Braunschweig bestand ich am 13. Februar 1899 das Verbandsexamen und arbeitete vom Sommer-Semester 1899 bis zum Schlusse des Winter-Semesters 1900—1901 an der Universität Würzburg unter Leitung des Herrn Prof. Hantzsch an der vorstehenden Dissertation.

Während meiner fünf und einhalbjährigen Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

In München: Fischer, Dr. Harz, Dr. Kiliani, Dr. v. Miller, Dr. Oebbeke, Dr. Sohncke, Ultsch.

In Braunschweig: Dr. Beckurts, Dr. Biehringer, Dr. Blasius, Brunner, Dr. Kloos, Körner, Lüdicke, Dr. Meyer, Dr. Müller, Dr. Otto Peuckert, Dr. Rössing, Dr. Troeger, Dr. Weber, Dr. Wernicke.

In Würzburg: Dr. Beckenkamp, Dr. Hantzsch, Dr. Ley, Dr. Röntgen, Dr. Wien.